

JP

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-271974

(43) 公開日 平成11年(1999)10月8日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	FI
G 0 3 F 7/039	5 0 1	G 0 3 F 7/039 5 0 1
C 0 7 C 69/54		C 0 7 C 69/54 B
C 0 8 F 20/18		C 0 8 F 20/18
G 0 3 F 7/027	5 0 2	G 0 3 F 7/027 5 0 2
7/20	5 0 5	7/20 5 0 5

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-74295

(22) 出願日 平成10年(1998)3月23日

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 曾根 篤

神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日
本ゼオン株式会社内

(72) 発明者 角替 靖男

神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日
本ゼオン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 浅村 皓 (外3名)

(54) 【発明の名称】 新規アクリルモノマー、新規アクリルポリマー、レジスト組成物及びそれを用いたパターン形成方法

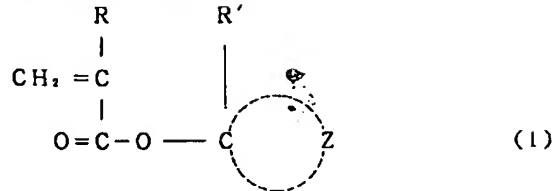
(57) 【要約】

【課題】 ArFエキシマレーザーに対して高い透明性を有し、かつ耐ドライエッチング耐性に優れ、安定して優れたパターン形状を与えるレジスト組成物を提供する。

【解決手段】 酸発生剤と、この酸発生剤により脱離する基として少なくとも2個のノルボルナン骨格を有する脂環式炭化水素基を有する構造単位を含むポリマーとからなるレジスト組成物である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下式(1)で示されるモノマー。



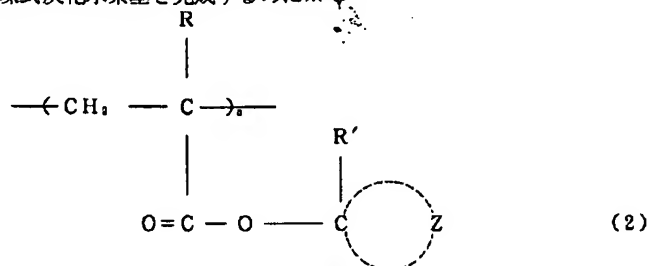
(式中、Rは、水素原子または炭素数1-3の置換されていてもよいアルキル基であり；R'は、炭素数1-6の置換されていてもよいアルキル基であり；Zは、記載のCと共に少なくとも2個のノルボルナン骨格を有する置換されていてもよい脂環式炭化水素基を完成するのに※

*【化1】

※必要な複数個の原子を表す)

【請求項2】 下式(2)で示される構造単位を有するポリマー。

【化2】



(式中、Rは、水素原子または炭素数1-3の置換されていてもよいアルキル基であり；R'は、炭素数1-6の置換されていてもよいアルキル基であり；Zは、記載のCと共に少なくとも2個のノルボルナン骨格を有する置換されていてもよい脂環式炭化水素基を完成するのに必要な複数個の原子を表し；nは2~100,000の整数である)

【請求項3】 下式(3)で示される酸と反応して脱離する基を含有する構造単位を含むポリマーおよび酸発生剤を含有することを特徴とするレジスト組成物。

【化3】



(式中、R'は、炭素数1-6の置換されていてもよいアルキル基であり；Zは、記載のCと共に少なくとも2個のノルボルナン骨格を有する置換されていてもよい脂環式炭化水素基を完成するのに必要な複数個の原子を表す)

【請求項4】 請求項3記載のレジスト組成物を基板上に塗布する工程と波長180-250nmの光源を用いて露光する工程を含むことを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は新規なモノマー、当★50

★該モノマー同士または当該モノマーと他の重合性化合物とを重合したポリマー、酸と反応して脱離する2個のノルボルナン骨格を含有するポリマーを含むレジスト組成物及び当該レジスト組成物を使用したパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体素子の製造には、シリコンウエハ表面にレジストを塗布して感光膜を形成する工程、光を照射して潜像を形成する工程、次いでそれを現像してネガまたはポジの画像を形成するリソグラフィー技術によって画像を得る工程が含まれる。ところで、IC、LSI、更にVLSIへの半導体の高集積化、高密度化、小型化、高速化が進むにつれ素子の微細加工に対する要求は高まり、現在では0.5μm以下の微細パターンを形成する技術が要求されている。しかしながら、近紫外線や可視光線を用いる従来のリソグラフィーではこのような微細パターンの形成がきわめて困難であり、歩留りの低下も著しい。このため、波長350-450nmの近紫外線光を利用する従来のリソグラフィーに代えて、露光の解像度を高めるために、波長の短い遠紫外線(短波長紫外線)、波長248nmのKrFエキシマレーザ、波長193nmのArFエキシマレーザなどを用いるリソグラフィー技術が研究されている。従来の近紫外線光を利用するリソグラフィーでは、基体高分子としてノボラック樹脂などのアルカリ可溶性フェノール樹脂が使用されている。この樹脂は波長350-450nmの近紫外線光に対する透過性は良好なもの、それより短波長の遠紫外線光、真空紫外線光に対しては光を吸収するために透過性が悪化し、またArFエキシマレーザなど更

に短波長の光に対してはベンゼン環が光を吸収するため透過率が極端に悪化し、十分な感度が得られない、パターン形状が悪いといった問題点が知られている。したがって、短波長での透明性に優れた樹脂が求められており、ベンゼン環を持たないメタクリル酸エステル系共重合樹脂を用いることが検討されている。しかし、ベンゼン環を樹脂中に含まないとドライエッチング耐性が著しく低下するという問題がある。この問題を解決するために、エステル部分にアダマンタン骨格やノルボルナン骨格を有するポリマーが検討されている（特開平4-39665号公報、特開平5-257284号公報、特開平5-265212号公報、特開平7-234511号公報）。しかし、アダマンタン骨格を有するポリマーは現像時にレジストに歪みがかかり、クラックやパターンの剥がれが生じやすいという問題があり、また、ノルボルナン骨格を有するポリマーはドライエッチング耐性が十分ではないという問題があった。

* ナン骨格を有するポリマーはドライエッチング耐性が十分ではないという問題があった。

【0003】

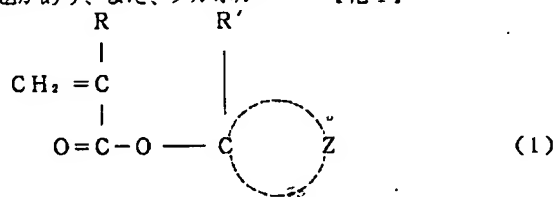
【発明が解決しようとする課題】かかる従来技術のもと、発明者らは、新たな短波長露光が可能なレジスト組成物を得るべく鋭意研究した結果、ある種のノルボルナン骨格を結合させたポリマーは、短波長でも露光できて安定したパターン特性を示すばかりでなく、ドライエッチング耐性やさらに透明性にも優れることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、下式（1）で示される新規なモノマーが提供される。

【0005】

【化4】



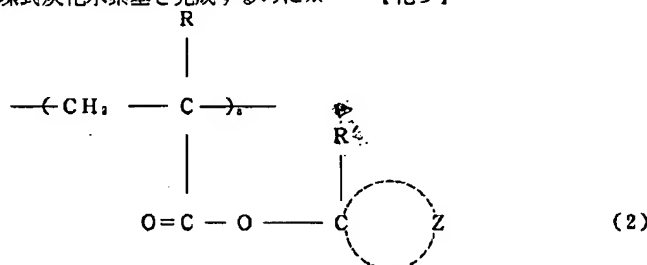
（式中、Rは、水素原子または炭素数1-3の置換されていてもよいアルキル基であり；R'は、炭素数1-6の置換されていてもよいアルキル基であり；Zは、記載のCと共に少なくとも2個のノルボルナン骨格を有する置換されていてもよい脂環式炭化水素基を完成するのに※

※必要な複数個の原子を表す）

また、本発明によれば下式（2）で示される構造単位を有する新規なポリマーが提供される。

【0006】

【化5】

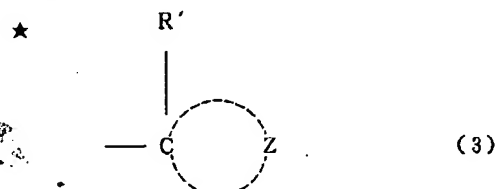


（式中、Rは、水素原子または炭素数1-3の置換されていてもよいアルキル基であり；R'は、炭素数1-6の置換されていてもよいアルキル基であり；Zは、記載のCと共に少なくとも2個のノルボルナン骨格を有する置換されていてもよい脂環式炭化水素基を完成するのに必要な複数個の原子を表し；nは、2-100,000の整数である）

さらに、本発明によれば、下式（3）で示される酸と反応して脱離する基を含有する構造単位を含むポリマーおよび酸発生剤を含有することを特徴とするレジスト組成物及び当該レジスト組成物を基板上に塗布する工程と波長180-250nmの光源を用いて露光する工程を含むことを特徴とするパターン形成方法が提供される。

【0007】

【化6】

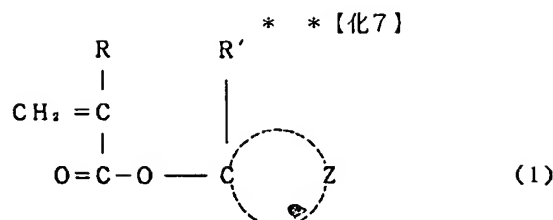


（式中、R'は、炭素数1-6の置換されていてもよいアルキル基であり；Zは、記載のCと共に少なくとも2個のノルボルナン骨格を有する置換されていてもよい脂環式炭化水素基を完成するのに必要な複数個の原子を表す）

【0008】

【発明の実施の形態】（モノマー）本発明は、下式（1）で示される新規なモノマーに関し、このモノマーは、たとえばレジスト用ポリマー合成原料に好適に使用される。

【0009】



(式中、Rは、水素原子または炭素数1-3の置換されていてもよいアルキル基であり；R'は、炭素数1-6の置換されていてもよいアルキル基であり；Zは、記載のCと共に少なくとも2個のノルボルナン骨格を有する置換されていてもよい脂環式炭化水素基を完成するのに必要な複数個の原子を表す)

【0010】R

上記の式(1)において、Rは、好ましくは水素原子、メチル基、エチル基、n-プロピル基であり、さらに好ましくは水素原子、メチル基である。Rの置換基は特に限定されないが、適当な置換基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子などのハロゲン原子；メチル基、エチル基、イソプロピル基、n-ブチル基などの炭素数1-4のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基などの炭素

※数1-4のアルコキシ基などが挙げられる。レジスト用途に使用する場合は、露光波長でのレジスト組成物の透明性を高める上で、また製造が簡便であることから置換されていないものが好ましい。

【0011】R'

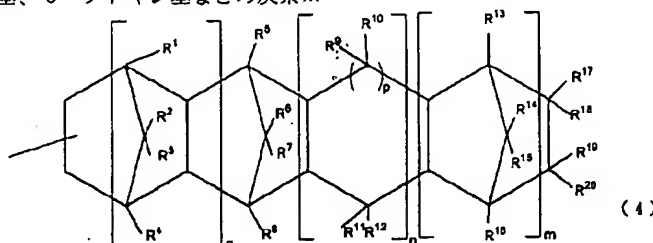
上記の式(1)において、R'は、好ましくはメチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基であり、さらに好ましくはメチル基、エチル基である。R'の置換基は、Rの置換基として挙げたものと同様である。

【0012】CとZで構成される環構造

上記の式(1)のCとZで構成される環構造は、好ましくは下式(4)で示される。

【0013】

【化8】



(式中、mおよびqは、0、1、2または3であり；nは、0または1であり；但し、m+q≧1であり；pは、0または1であり；R¹からR²⁰は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換または非置換の炭化水素基、アルコキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、シアノ基またはシリル基を示し；但し、R¹⁷とR¹⁸、R¹⁹とR²⁰またはR¹⁸とR¹⁹は、互いに結合して置換されていてもよいアルキリデン基を形成してもよく、またR¹⁸とR¹⁹とで炭素-炭素二重結合を形成してもよい) 式中の結合手が結合する環構造中の炭素原子は、上述したR'が置換している。

【0014】m、n、p、q

上記の式(4)のm、n、p、qに関する定義に記載のとおり、CとZで構成される環構造は、ノルボルナン骨格を2個-5個、好ましくは2-3個、さらに好ましくは2個有する。これらのノルボルナン骨格は隣接していても、5員または6員の脂環式骨格を介在させたものであってもよい。より具体的にはm+q=1-4、より好ましくはm+q=1-2、更に好ましくはm+q=1であり、nは0又は1、pは0又は1である。

★【0015】R¹-R²⁰

上記の式(4)に記載のとおり、R¹からR²⁰は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換されていてもよい炭化水素基、アルコキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、シアノ基またはシリル基である。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子が挙げられる。炭化水素基としては、好ましくは炭素数1-20の鎖状または環状の炭化水素基が挙げられ；さらに好ましくは、炭素数1-20、好ましくは1-10、より好ましくは1-6の鎖状アルキル基；炭素数2-20、好ましくは2-10、より好ましくは2-6の鎖状アルケニル基；炭素数3-15、好ましくは3-8、より好ましくは5-6の環状アルキル基；炭素数6-12、好ましくは6-8、より好ましくは6のアリール基が挙げられる。アルコキシ基としては、炭素数1-20、好ましくは1-10、より好ましくは1-6の鎖状アルコキシ基が挙げられる。アルキルカルボニルオキシ基としては、例えばメチルカルボニルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、プロピルカルボニルオキシ基、イソプロピルカルボニルオキシ基などの炭素数1-

7

6の低級アルキルカルボニルオキシ基が挙げられる。アルキリデン基としては、例えばメチリデン基、エチリデン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基などの炭素数1-6の低級アルキリデン基が挙げられる。これらの中でも水素原子と炭化水素基が $R^1 - R^{20}$ として好ましく、さらに水素原子と鎖状のアルキル基が好ましい。炭化水素基、アルコキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、シアノ基、シリル基およびアルキリデン基の置換基は、Rの置換基として挙げたものと同様である。

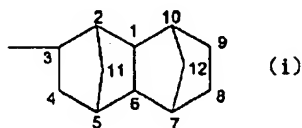
【0016】基本骨格

上記の式(4)で示される環構造の好ましい基本骨格は、下記のようなものである。

(i) テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ードデシル骨格、

【0017】

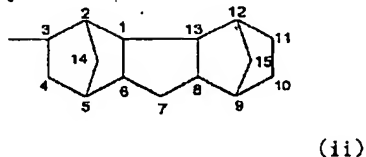
【化9】



(ii) ペンタシクロ[7.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]-3-ペンタデシル骨格、

【0018】

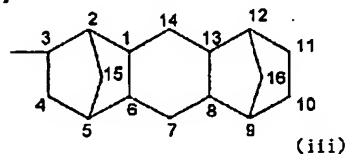
【化10】



(iii) ペンタシクロ[8.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]-3-ヘキサデシル骨格、

【0019】

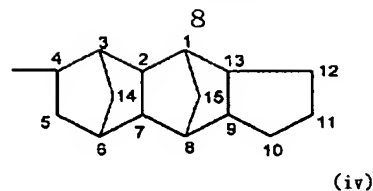
【化11】



(iv) ペンタシクロ[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-ペンタデシル骨格、

【0020】

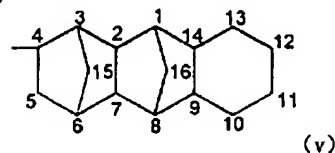
【化12】



(v) ペンタシクロ[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-ヘキサデシル骨格、

【0021】

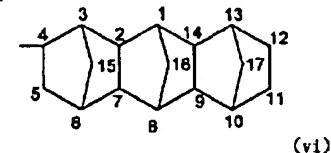
10 【化13】



(vi) ヘキサシクロ[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-ヘプタデシル骨格、

【0022】

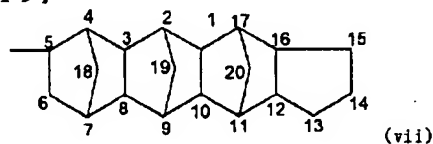
20 【化14】



(vii) ヘプタシクロ[8.7.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,17}.0^{3,8}.0^{12,16}]-5-エイコシル骨格、

【0023】

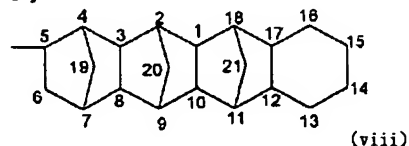
30 【化15】



(viii) ヘプタシクロ[8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,17}.0^{3,8}.0^{12,16}]-5-エイコシル骨格、

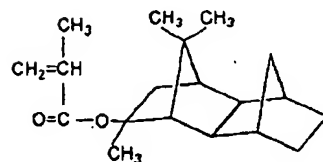
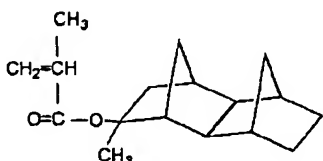
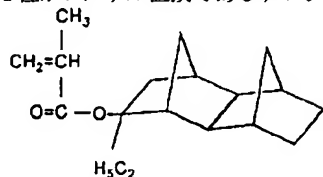
【0024】

40 【化16】



【0025】これらの基としては、具体的には、無置換のテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ードデシル基；3位がモノメチル置換、モノエチル置換、モノn-プロピル置換またはモノn-ブチル置換された
50 テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ード

デシル基; 4位がモノメチル置換、モノエチル置換、モノn-プロピル置換またはモノn-ブチル置換されたテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ードデシル基; 9位がモノメチル置換、モノエチル置換、モノn-プロピル置換またはモノn-ブチル置換されたテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ードデシル基; 3位がモノメチル置換であり、11位がジメチル置換であるテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ードデシル基; 3位がモノエチル置換であり、11位がジメチル置換であるテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ードデシル基; 3位がモノn-プロピル置換であり、11位がジメチル置換であるテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ードデシル基; 3位がモノn-ブチル置換であり、11位がジメチル置換であるテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ードデシル基; 2位がモノメチル置換であり、11位がジメチル置換であるテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ードデシル基; 2位がモノエチル置換であり、11位がジメチル置換であるテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ードデシル基; 3位がモノn-プロピル置換であり、11位がジメチル置換であるテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ードデシル基; 2位がモノn-ブチル置換であり、11位がジメチル置換であるテトラシク*



【0028】モノマーの合成法

本発明のモノマーは常法に従って合成することができる。下記にその一例を挙げる。

※

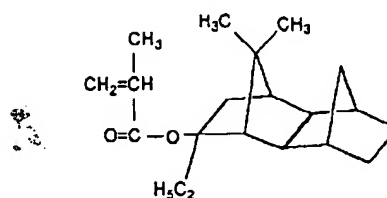
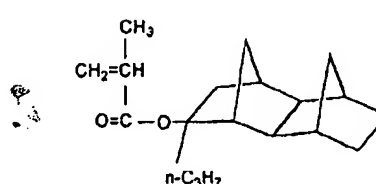
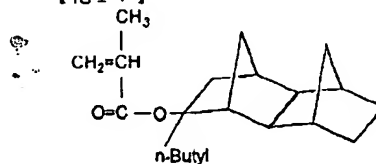
ロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ードデシル基; 無置換のペンタシクロ[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4-ペンタデシル基; 3位がモノメチル置換、モノエチル置換、モノn-プロピル置換またはモノn-ブチル置換されたペンタシクロ[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4-ペンタデシル基; 2位がモノメチル置換、モノエチル置換、モノn-プロピル置換またはモノn-ブチル置換されたペンタシクロ[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-ペンタデシル基; 無置換のペンタシクロ[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-ヘキサデシル基; 4位がモノメチル置換、モノエチル置換、モノn-プロピル置換またはモノn-ブチル置換されたペンタシクロ[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-ヘキサデシル基; 3位がモノメチル置換、モノエチル置換、モノn-プロピル置換またはモノn-ブチル置換され14位がジメチル置換であるペンタシクロ[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-ヘキサデシル基などが挙げられる。

【0026】特に好ましいモノマー

20 下記に特に好ましい本発明のモノマーをいくつか列挙するが、本願発明はこれらの例示に限定されるものではない。

【0027】

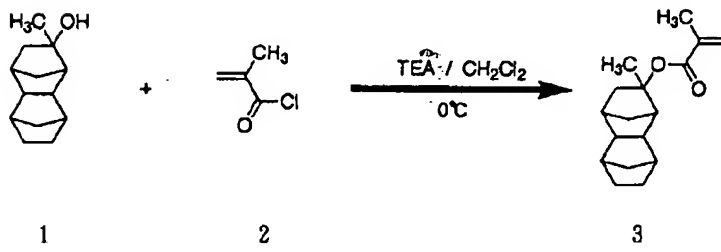
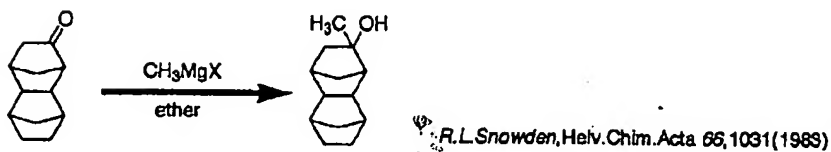
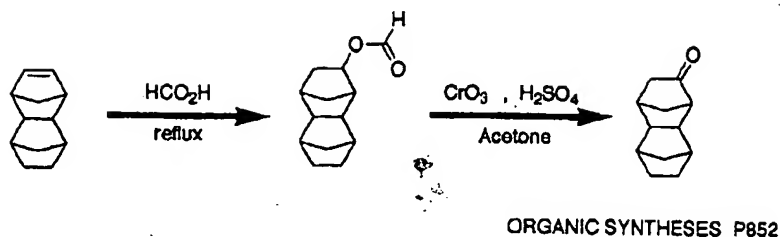
【化17】



※【0029】

【化18】

モノマーの合成法(1)



【0030】反応条件(1)

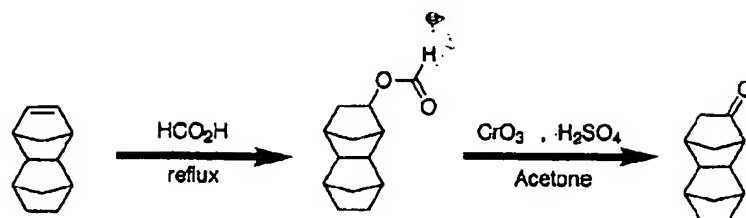
上記の合成法(1)において、上段の反応および中段の反応は、それぞれ、ORGANIC SYNTHESIS P852, R. L. Snowden, Helv. Chim. Acta 66, 1031 (1983)に記載されている。下段の反応については、1および2を有機溶媒に溶解させ、好ましくはトリエチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、ピリジンなどの3級アミンを添加して、反応温度-100℃～50℃、好ましくは-50℃～30℃、より好ましくは-30℃～20℃で、1～48時間、好ましくは2～24時間、より好ましくは3～*

* 12時間反応させることによって3を得ることができる。有機溶媒としては、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどを挙げることができる。中でも後の抽出工程を考えるとジクロロメタンが好ましい。また、1と2の反応仕込み比(モル比) 1:2は、1:5～5:1、好ましくは1:3～3:1、より好ましくは1:2～2:1である。

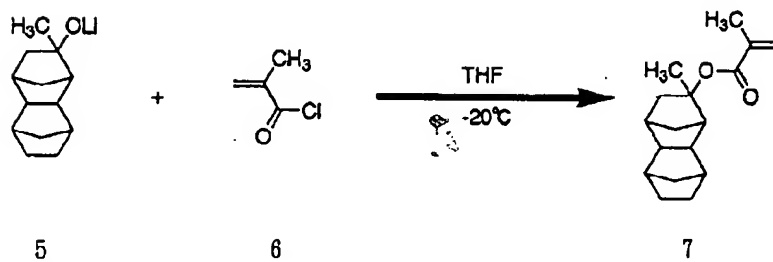
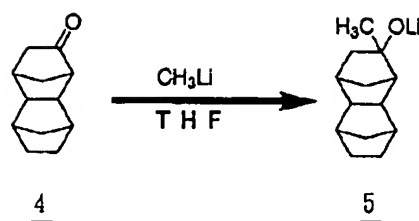
【0031】

【化19】

モノマーの合成法(2)



ORGANIC SYNTHESIS P852



【0032】反応条件(2)

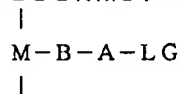
上記の合成法(2)において、上段の反応は、先に記載のとおり、ORGANIC SYNTHESIS P852に記載されている。中段の反応については、4およびメチルリチウムを有機溶媒に溶解させ、反応温度 $-100^{\circ}\text{C} \sim -20^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-50^{\circ}\text{C} \sim -10^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $-30^{\circ}\text{C} \sim 0^{\circ}\text{C}$ で、30分 \sim 24時間、好ましくは45分 \sim 12時間、より好ましくは1時間 \sim 8時間反応させることによって、5を得ることができる。有機溶媒としては、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エーテル、ベンゼン、トルエンなどを挙げることができ、好ましくはテトラヒドロフランである。また、4とメチルリチウムの反応仕込み比(モル比)4:CH₃Liは、1:5 \sim 1:1、好ましくは1:3 \sim 1:1、より好ましくは1:2 \sim 1:1である。下段の反応については、

*5および6を有機溶媒に溶解させ、反応温度 $-100^{\circ}\text{C} \sim -50^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-50^{\circ}\text{C} \sim -30^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $-30^{\circ}\text{C} \sim -20^{\circ}\text{C}$ で、30分 \sim 24時間、好ましくは45分 \sim 12時間、より好ましくは1時間 \sim 8時間反応させることによって、7を得ることができる。有機溶媒としては、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エーテル、ベンゼン、トルエンなどを挙げることができ、好ましくはテトラヒドロフランである。また、5と6の反応仕込み比(モル比)5:6は、1:5 \sim 5:1、好ましくは1:3 \sim 3:1、より好ましくは1:2 \sim 2:1である。

【0033】(ポリマー)本発明は、また式(2)で示される構造単位を有するポリマーに関する。このポリマーは、式(2)で示される構造単位のほかに他の構造単位を含んでも良い。他の構造単位は、式(1)で示され

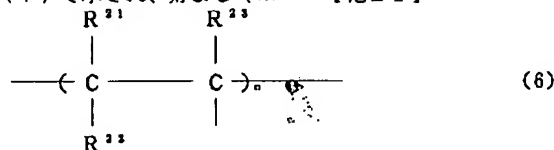
るモノマーと重合可能なモノマー由来の構造単位であれば特に限定されず、後述する式(3)および式(4)以外の酸と反応して脱離する基を有する構造単位や酸と反応して脱離しない基を有する構造単位が挙げられる。また、ポリマーの調製方法も特に限定されないが、後述するレジスト組成物用ポリマーの製造方法が好ましい。但し、用いるモノマーとして、式(1)で示されるモノマーを必ず用いるものとする。

【0034】(レジスト組成物)本発明はまた、式(3)好ましくは式(4)で示される酸と反応して脱離する基を含有する構造単位(以下、構造単位Iという場合がある)を含むポリマー及び酸発生剤(酸発生化合物; PAG)を含有することを特徴とするレジスト組成*



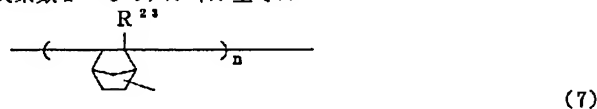
【0037】M

上記式(5)中、Mは、重合体の主鎖を形成する単位であり、下式(6)または下式(7)で示され、好ましく※



(式中、R²¹およびR²²は同一もしくは異なって水素原子; 置換されていてもよい低級アルキル基または-COR²⁴で示される基(R²⁴は置換されていてもよい低級アルコキシ基または例えばフェノキシ基、ベンジルオキシ基などのアリーロキシ基である)、R²³は水素原子; ハロゲン原子または置換されていてもよい低級アルキル基を表す)

【0039】R²¹およびR²²は、好ましくは水素原子または置換されていてもよい炭素数1-4のアルキル基で★

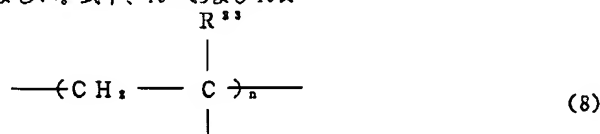


(式中、R²³は前記と同様である)

【0041】好ましい式(6)の具体例としては、下式

(8)や(9)で示される単位が挙げられ、特に式

(8)で示される単位が好ましい。式中、R²³およびR☆



【0043】

◆◆【化24】

*物に関する。

構造単位I

構造単位Iは、式(3)好ましくは式(4)で示される酸と反応して脱離する基(LG)を含有する

LG

LGは、酸と反応して脱離する式(3)、好ましくは式(4)で示される基を有する。式(3)および式(4)は前記したとおりである。

【0035】構造

LGを含有する構造単位Iは、好ましくは下式(5)で示される構造を有する。

【0036】

【化20】

(5)

※は式(6)で示される。

【0038】

【化21】

★あり、さらに好ましくは水素原子またはメチル基である。R²³は、好ましくは水素原子または置換されていてもよい炭素数1-4のアルキル基であり、さらに好ましくは水素原子またはメチル基である。R²⁴は、好ましくは置換されていてもよい炭素数1-4のアルコキシ基である。置換基として挙げたものと同様である。

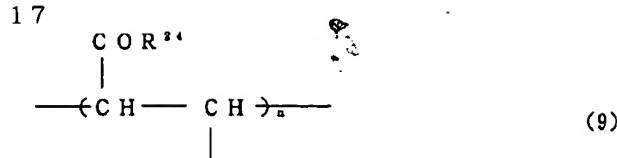
【0040】

【化22】

☆²⁴は前記と同様である。

【0042】

【化23】



【0044】B

上記式(5)中、Bは単結合または炭素数1-10の二価の有機基である。Bの二価の有機基の具体例としては、メチレン、エチレン、プロパン-1, 3-ジイル、プロパン-1, 2-ジイル、ブタン-1, 4-ジイル、ブタン-2, 2-ジイル、ペンタン-1, 5-ジイル、ヘキサン-1, 6-ジイル、シクロペンチレン、シクロヘキシレン、2-メチルシクロヘキシレンなどの鎖状または環状の置換されていてもよいアルキレン；ビニレン、プロベニレン、ブチニレン、ヘキシニレン、2-クロロペンチニレン、3-エチルヘキセニレン、シクロヘキセニレン、2-クロロシクロヘキセニレン、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CCl}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CCl}-$ などの鎖状または環状の置換されていてもよいアルケニレン；置換されていてもよいフェニレン；およびこれらが組合わされた2価の有機基が挙げられる。ただし、ベンゼン環を含む有機基はレジストの透明性に悪影響を与えない範囲で存在することができる。Bとしては単結合、アルキレン、アルケニレンが好ましく、特に単結合が好ましい。

【0045】A

上記式(5)中、Aは、酸と反応して開裂する結合を有する二価の有機基である。酸はポリマー100重量部に対して、光酸発生剤0.01-50重量部、好ましくは0.2-30重量部、さらに好ましくは0.5-5重量部を含む化学増幅型レジスト組成物において、エキシマレーザ光による露光によって生じる酸である。好ましい光酸発生剤としてはトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネートが挙げられ、また、好ましいエキシマレーザ光はKrFエキシマレーザまたはArFエキシマレーザ、より好ましくはArFエキシマレーザである。具体例としては、カルボニルオキシ基、オキシカルボニルオキシ基、スルホニル基、アミド基、フェノキシ基が挙げられ、好ましくはカルボニルオキシ基、オキシカルボニルオキシ基である。

【0046】LG

上記式(5)中、LGは、式(3)および式(4)に関連して説明したとおりである。本発明のLGは、その構造中に少なくとも2個のノルボルナン骨格を有することを特徴とする。ベンゼン環を含まないので短波長に対する透過率がよく、ArFエキシマレーザなどの短波長の活性光線を用いても微細なパターンを形成することが*

*できる。また、透過率は、アダマンタン骨格を有するものと比べてさらに優れており、また、少なくとも2個のノルボルナン骨格を有することによって、アダマンタン骨格を1つ有するものと比較してさらに優れたドライエッチング耐性を有している。さらにそれぞれのノルボルナン骨格における環が2個であり、環が3個であるアダマンタン骨格に比較して剛直性が緩和されているので、現像時にレジスト膜にかかる歪みを減少させることができ、クラックやパターンの剥がれを防止することができる。ノルボルナン骨格の数が多いほど、ドライエッチング耐性は良好であるが、現像時にアルカリ現像液に溶けにくくなったり、レジスト膜にかかる歪みが増加するので、ノルボルナン骨格の数は好ましくは2-3個であり、さらに好ましくは2個である。

【0047】その他の構造単位

本発明のポリマーには上記した構造単位Iのほか、レジストの感度や解像度を高めるために、式(3)および式(4)以外の酸と反応して脱離する基(P*)を有する構造単位(以下、構造単位IIという場合がある)および/またはレジストと基板との密着性を高めるために酸と反応して脱離しない基(Q)を有する構造単位(以下、構造単位IIIという場合がある)を含めてもよい。

【0048】構造単位II

構造単位IIは、式(3)及び式(4)以外の酸と反応して脱離する基(P*)を有する。

P*

P*は前記したLG以外の基であって、酸と反応して脱離する有機基である。具体的には、特公平2-27660号公報、特公平5-69420号公報記載の3級アルキル基；置換アリル基；3-メチルピラニル基などのピラニル基；テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロピラニル基などの環状エーテル基；オキソシクロヘキシル基などの環状ケトン構造を有する基；特開平9-90637号公報記載のラクトン構造を有する基などが挙げられる。

【0049】3級アルキル基としては、具体的には、*t*-ブチル基、*t*-アミル基などが挙げられる。

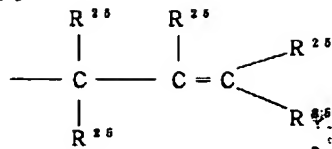
【0050】置換アリル基としては、下式(10)で示される基が挙げられる。

【0051】

【化25】

19

20



(10)

(式中、R²⁵はそれぞれ独立に、水素原子；ハロゲン原子；ニトロ基；シアノ基；炭素数1-12の置換されていてもよいアルキル基、アルケニル基またはアルカジエニル基である)

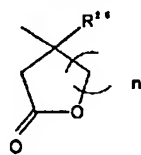
アルキル基としては、好ましくはメチル基、エチル基、イソプロピル基、n-ブチル基などが挙げられ；アルケニル基としては、好ましくはビニル基、1-プロペニル基、アリル基、1-ブテニル基、3-ブテニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、4-ペンテニル基、ヘキセニル基などが挙げられ；アルカジエニル基として*

*は、好ましくは1, 2-プロパジエニル基、1, 3-ブタジエニル基、2, 3-ブタジエニル基、1, 3-ペンタジエニル基、2, 3-ペンタジエニル基、2, 4-ペンタジエニル基などが挙げられる。置換基は、Rの置換基として挙げたものと同様である。

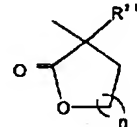
【0052】ラクトン構造を有する基としては下式(11)で示される基が挙げられる。

【0053】

【化26】



または



(11)

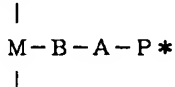
(式中、R²⁶は、炭素数1-4の置換されていてもよいアルキル基であり、nは、1-4の整数である)

アルキル基として好ましくはメチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基などが挙げられ；nは好ましくは1または2である。置換基は、Rの置換基として挙げたものと同様である。

【0054】構造単位IIは、好ましくは下式(12)で示される構造を有する。

【0055】

【化27】



(12)

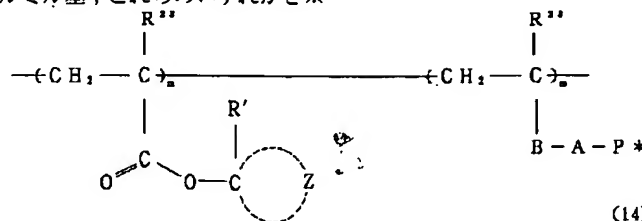
(式中、M、BおよびAは前記と同様である)。

【0056】構造単位III

構造単位IIIは、酸と反応して脱離しない基(Q)を有する。

Q

Qは、前記した-A-LGや-A-P*以外の基であれ、好ましくは水酸基；カルボキシル基；シアノ基；-CONH₂基；ホルミル基；これらのいずれかを※



(14)

【0061】

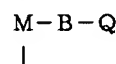
★50★【化30】

※有する置換されていてもよいアルキル基；およびオキシ基、カルボニルオキシ基、オキシカルボニルオキシ基、カルボニルオキシカルボニル基のいずれかとアルキレンとからなる環状基からなる群から選択される基である。置換基はRの置換基として挙げたものと同様である。

【0057】構造単位IIIは、好ましくは下式(13)で示される構造を有する。

【0058】

【化28】



(13)

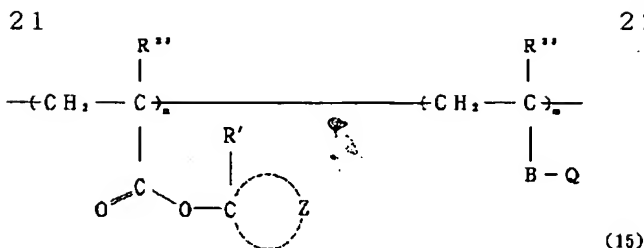
(式中、MおよびBは前記と同様である)

【0059】ポリマー構造

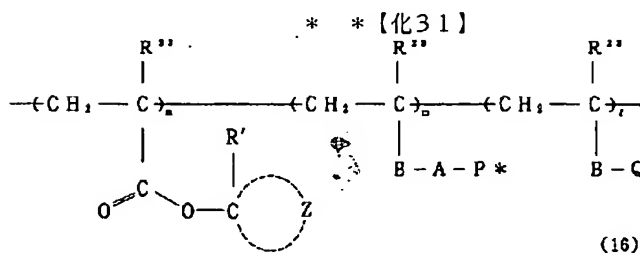
上記した各構造単位を有する本発明の好ましいポリマー構造のいくつかを下記に示す。式中、R²³、R'、Z、B、A、P* およびQは前記のとおりである。

【0060】

【化29】



【0062】



【0063】上記のポリマーにおいて、構造単位Iと、他の構造単位（構造単位IIと構造単位IIIとの合計）との比率（モル％）は、100：0～20：80、好ましくは90：10～30：70、より好ましくは70：30～40：60である。他の単位を存在させたほうが感度や解像度の点で好ましい。構造単位IIと構造単位IIIとの比率（モル％）は、10：90～90：10、好ましくは20：80～80：20、より好ましくは30：70～70：30である。

【0064】重量平均分子量（ M_w ；以下、分子量という）は、通常、2,000～50,000、好ましくは3,000～30,000である。分散度（ M_w/M_n ）は、5.0以下、好ましくは4.0以下である。重量平均分子量（ M_w ）及び分散度（ M_w/M_n ）が大きすぎるとポリマーのレジスト溶媒への溶解性が低下し、レジスト塗布時にレジスト膜が白濁したり、あるいは感度や解像度などのレジスト特性が低下する傾向を示す。重量平均分子量（ M_w ）が小さすぎると、レジスト膜がもろくなったり耐熱性が低下する傾向をしめす。なお、重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）は、屈折計（RI）を用いたテトラヒドロフラン溶媒でのゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定されたポリスチレン換算重量平均分子量およびポリスチレン換算数平均分子量である。

【0065】ポリマーの製造に使用するモノマーは、上述した各構造単位のうち任意の必要な単位を与えるモノマーであり、いずれも純度95%以上の高純度のものであることが好ましく、さらに好ましくは97%以上である。モノマーの純度が低すぎると、生成する共重合体の重量平均分子量（ M_w ）及び分散度（ M_w/M_n ）が大きくなり、感度や解像度などのレジスト特性が低下する。モノマーを精製する方法は、特に限定されず、例えば、分別蒸留、分別沈殿、分別結晶、溶媒抽出、吸着クロマトグラフィーなど各種の方法を挙げることができる。好ましいモノマーの成分として本発明のアクリル※50

※モノマーが挙げられる。

【0066】ポリマーは、上記のモノマー成分を有機溶媒中に溶解させ、重合開始剤の存在下、重合温度40～150℃、好ましくは60～90℃で、重合時間1～24時間、好ましくは3～15時間反応させることにより得ることができる。有機溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類；ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素類；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類；四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレンなどのハロゲン化メチル類；ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどを挙げることかできる。これらの有機溶媒は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。これらの中でも、エーテル類が特に好ましい。

【0067】重合開始剤としては、例えば、過酸化ベンゾイル、 α -ブチルヒドロペルオキシド、過酸化ジメチル、クメンヒドロペルオキシドなどの過酸化物質；過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩；塩化アルミニウム、塩化第二スズ、四塩化チタンなどの塩化物； n -ブチルリチウム、ナフタリンナトリウムなどのアルカリ金属塩；2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）、2, 2'-アゾビス（4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル）、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート、4, 4'-アゾビス（4-シアノペンタノイック酸）、アゾビスシクロヘキサンカルボニトリルなどのアゾ化合物；2, 2'-アゾビス（2-アミノジプロパン）ジヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス（ N, N' -ジメチレンイソブチルアミジン）ジヒドロクロライドなどのアミジン化合物；三フッ化ホウ素ジエチルエーテラートなどが挙げられる。これらの中でも、アゾ化合物が好ましい。

【0068】本発明では、不活性ガス雰囲気下または真空下で、上記のモノマー成分と重合開始剤とを含有する有機溶媒溶液を攪拌しながら重合反応させることが好ま

しく、重合反応を開始するに当たり、各成分を含む溶液及び反応容器内から酸素を実質的に完全に除去することが好ましい。重合開始剤は、市販品をそのまま使用するのではなく、精製してから使用することが望ましい。精製法としては、特に限定されないが、例えば、再結晶法を挙げることかできる。例えば、アゾビスイソプロピロニトリルなどのアゾ化合物を再結晶すると、99%以上の高純度とすることができる。

【0069】不活性ガス雰囲気下、精製した重合開始剤を使用すると、得られたポリマーの分子量が大きくなりすぎず、分散も小さくできるため、レジスト用溶剤に対する溶解性が適当であり、均一なレジスト溶液を調製することが容易であり、また、感度や解像度などのレジスト特性が良好になる。

【0070】酸発生剤

酸発生剤は特に限定されないが、例えばレジスト分野において通常使用される紫外線、KrFエキシマレーザやArFエキシマレーザによる遠紫外線、真空紫外線、電子線、X線、レーザ光などの放射線の照射によりプレステッド酸またはルイス酸を発生する光酸発生剤が挙げられ、例えば、オニウム塩、ハロゲン化有機化合物、キノンジアジド化合物、 α 、 α' -ビス(スルホニル)ジアゾメタン系化合物、 α -カルボニル- α' -スルホニルジアゾメタン系化合物、スルホン化合物、有機酸エステル化合物、有機酸アミド化合物、有機酸イミド化合物などを使用することができる。

【0071】オニウム塩としては、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ジフェニルヨードニウムトリフレートなどのヨードニウム塩、トリフェニルスルホニウムトリフレートなどのスルホニウム塩、ホスホニウム塩、アルソニウム塩、オキソニウム塩などが挙げられる。

【0072】ハロゲン化有機化合物としては、ハロゲン含有オキサジアゾール系化合物、ハロゲン含有トリアジン系化合物、ハロゲン含有アセトフェノン系化合物、ハロゲン含有ベンゾフェノン系化合物、ハロゲン含有スルホキサイド系化合物、ハロゲン含有スルホン系化合物、ハロゲン含有チアゾール系化合物、ハロゲン含有オキサゾール系化合物、ハロゲン含有トリアゾール化合物、ハロゲン含有2-ピロン系化合物、その他ハロゲン含有ヘテロ環状化合物、ハロゲン含有脂肪族炭化水素化合物、ハロゲン含有芳香族炭化水素化合物、スルフェニルハライド化合物などが挙げられる。より具体的には、トリス(2,3-ジブromoプロピル)ホスフェート、トリス(2,3-ジブromo-3-クロロプロピル)ホスフェート、テトラブromoクロロブタン、ヘキサクロロベンゼン、ヘキサブromoベンゼン、ヘキサブromoシクロドデカン、ヘキサブromoシクロドデセン、ヘキサブromoビフェニル、アリルトリブromoフェニルエーテル、テトラクロロビスフェノールA、テトラブromoビスフェノールA、テトラクロロビスフェノールAのビス(クロロエチル)

エーテル、テトラブromoビスフェノールAのビス(ブromoエチル)エーテル、ビスフェノールAのビス(2,3-ジクロロプロピル)エーテル、ビスフェノールAのビス(2,3-ジブromoプロピル)エーテル、テトラクロロロビスフェノールAのビス(2,3-ジクロロプロピル)エーテル、テトラブromoビスフェノールAのビス(2,3-ジブromoプロピル)エーテル、テトラクロロロビスフェノールS、テトラブromoビスフェノールS、テトラクロロロビスフェノールSのビス(クロロエチル)エーテル、テトラブromoビスフェノールSのビス(ブromoエチル)エーテル、ビスフェノールSのビス(2,3-ジクロロプロピル)エーテル、ビスフェノールSのビス(2,3-ジブromoプロピル)エーテル、トリス(2,3-ジブromoプロピル)イソシアヌレート、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジブromoフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3,5-ジブromoフェニル)プロパンなどのハロゲン系難燃剤やジクロロジフェニルトリクロロエタン、ペンタクロロフェノール、2,4,6-トリクロロフェニル4-ニトロフェニルエーテル、2,4-ジクロロフェニル3'-メトキシ-4'-ニトロフェニルエーテル、2,4-ジクロロフェノキシ酢酸、4,5,6,7-テトラクロロフタリド、1,1-ビス(4-クロロフェニル)エタノール、1,1-ビス(4-クロロフェニル)-2,2,2-トリクロロエタノール、2,4,4',5-テトラクロロジフェニルスルフィド、2,4,4',5-テトラクロロジフェニルスルホンなどの有機クロロ系農薬などが例示される。

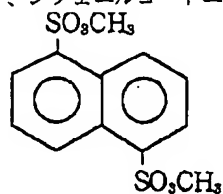
【0073】キノンジアジド化合物の具体例としては、1,2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2,1-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,1-ベンゾキノンジアジド-5-スルホン酸エステルのようなキノンジアジド誘導体のスルホン酸エステルや1,2-ベンゾキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸クロライド、1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸クロライド、1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン酸クロライド、1,2-ナフトキノン-1-ジアジド-6-スルホン酸クロライド、1,2-ベンゾキノン-1-ジアジド-5-スルホン酸クロライド等のキノンジアジド誘導体のスルホン酸クロライドなどが挙げられる。

【0074】 α 、 α' -ビス(スルホニル)ジアゾメタン系化合物としては、未置換、対称的にまたは非対称的に置換されたアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、芳香族基、またはヘテロ環状基を有する α 、 α' -ビス(スルホニル)ジアゾメタンなどが挙げられる。 α -カルボニル- α' -スルホニルジアゾメタン系化合物の具体例としては、未置換、対称的にまたは非対称的に置

25

換されたアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、芳香族基、またはヘテロ環状基を有する α -カルボニル α -スルホニルジアゾメタンなどが挙げられる。スルホン化合物の具体例としては、未置換、対称的にまたは非対称的に置換されたアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、芳香族基、またはヘテロ環状基を有するスルホン化合物、ジスルホン化合物などが挙げられる。有機酸エステルとしては、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル、リン酸エステルなどが挙げられ、有機酸アミドとしては、カルボン酸アミド、スルホン酸アミド、リン酸アミドなどが挙げられ、有機酸イミドとしては、カルボン酸イミド、スルホン酸イミド、リン酸イミドなどが挙げられる。

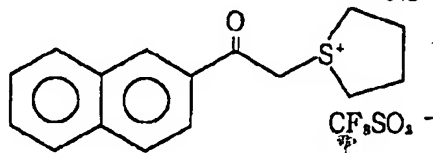
【0075】上述したような光酸発生剤は、KrFエキシマレーザ用レジストにも用いられるものである。これらの中でも、ArFエキシマレーザの波長付近(185.5-220nm)の光吸収が少ないもの、例えば、特開平7-199467号公報の第9-10欄に一般式(II)または(III)で記載されたような化合物やその具体例、すなわち、シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、ジシクロヘキシル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、2-オキソシクロヘキシル(2-ノルボルニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、2-シクロヘキシルスルホニルシクロヘキサノン、ジメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、ジフェニルヨードニウムトリ*



(20)

【0080】

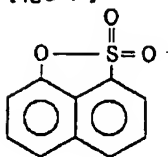
※ ※【化36】



(21)

【0081】

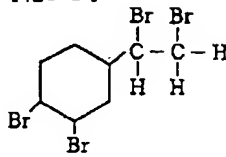
【化37】



(22)

★【0082】

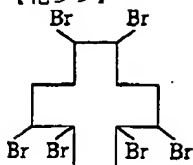
【化38】



(23)

【0083】

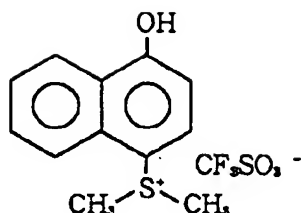
【化39】



(24)

* 【0084】

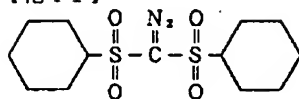
【化40】



(25)

【0085】

【化41】



(26)

【0086】これらの光酸発生剤は、それぞれ単独で、あるいは2種類以上を組み合わせ用いることができる。光酸発生剤の配合割合は、ポリマー100重量部に対して、通常0.01-50重量部、好ましくは0.2-30重量部、特に好ましくは0.5-5重量部である。この範囲にあるときに良好なパターンが得られ、好ましい。これらの光酸発生剤のうち、ベンゼン環を含有する化合物は、多量に使用するとArFエキシマレーザ光の吸収が大きくなる傾向を示すので、それぞれ単独で、あるいは他の光酸発生剤と併用する場合、その配合割合を、ポリマー100重量部に対して、0.5-5重量部とすることが望ましい。

【0087】その他の添加剤

本発明のレジスト組成物には前記のポリマーおよび酸発生剤に加えて、必要に応じてその他の添加剤を加えてもよく、たとえばアミン類を加えてもよい。アミン類を併用すると、ArFエキシマレーザなどの短波長の活性光線を露光源として用いた場合であっても、解像度、パターン形状、マスキリニアリティなどのレジスト特性を向上させることができる。レジスト膜を高温でベークする工程があることを考慮すると、アミン類は高沸点化合物であることが好ましい。アミン類としては、分子量が100-240、好ましくは120-220、より好ましくは140-200で、760mmHgでの沸点が200-350℃、好ましくは210-330℃のものであることが望ましい。分子量が大きすぎると、一般に融点が高くなる傾向にあり、保存時やアルカリ現像液による現像時にアミン類が析出する可能性がある。逆に、小さすぎると、沸点が低くなってしまう。また、沸点が高すぎると、通常、分子量も大きく、形状がかさばるため膜

※ぎると、通常、分子量も大きく、形状がかさばるため膜中での拡散が不十分となり、レジスト膜表面の難溶化層の影響を受けて形状が低下するという問題があり、逆に、沸点が低すぎると、パターン形成時のベーク温度で揮発してしまい、十分な効果が得られない。

【0088】アミン類としては、具体的には、ノニルアミン、デシルアミン、トリデシルアミン、テトラデシルアミン、ペンタデシルアミンなどの脂肪族第一アミン類；ジアミルアミンなどの脂肪族第二アミン類；トリブチルアミン、トリアミルアミンなどの脂肪族第三アミン類；ジ(4-メチルベンジル)アミン、ジフェニルアミン、トリベンジルアミンなどの芳香族アミン類；ヘキサメチレンテトラミンなどの環状脂肪族アミン類；などが挙げられ、これらの中でも、ジフェニルアミンなどの芳香族アミン類と、ヘキサメチレンテトラミンなどの環状脂肪族アミン類が好ましい。

【0089】レジスト溶媒

前記ポリマーおよび酸発生剤を含有するレジスト組成物は、溶媒に均一に溶解させて、レジスト溶液として用いる。溶媒は、一般にレジスト組成物用の溶媒として使用されているものを用いることができる。その具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンなどのケトン類；n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、t-ブタノール、シクロヘキサノールなどのアルコール類；エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類；エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルなどのアルコールエーテル類；ギ酸プロピル、ギ酸ブチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、酪酸エチルなどのエステル類；2-オキシプロピオン酸メチル、2-オキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロ

ピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチルなどのオキシカルボン酸エステル類；セロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテートなどのセロソルブエステル類；プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルなどのプロピレングリコール類；ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテルなどのジエチレングリコール類；トリクロロエチレンなどのハロゲン化炭化水素類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどの極性溶媒などが例示される。これらの溶媒は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。溶媒は、各成分を均一に溶解するに足る量を使用する。また、レジスト組成物には、必要に応じて、保存安定剤、増感剤、界面活性剤などのストライエーション防止剤などの相溶性のある添加剤を含有させることができる。

【0090】このレジスト組成物からなるレジスト膜に放射線を照射（露光）すると、酸発生剤が酸を生成し、その酸の作用を受けて、ポリマーの構造単位IおよびIIにおいて各保護基が脱離してカルボン酸などの極性基を形成する。この結果、被照射部分（露光領域）の溶解度が変化し、アルカリ水溶液や極性溶媒に対して可溶性となる。したがって、このレジスト組成物はポジ型レジストとして作用する。また、ポリマーの構造単位IIは上記酸の作用によっても脱離せず基板との密着性を維持する。

【0091】現像液

現像液としては、通常、アルカリ水溶液を用いるが、その具体例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニアなどの無機アルカリの水溶液；エチルアミン、プロピルアミンなどの第一アミン類の水溶液；ジエチルアミン、ジプロピルアミンなどの第二アミンの水溶液；トリメチルアミン、トリエタノールアミンなどのアルコールアミン類の水溶液；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシドなどの第四級アンモニウムヒドロキシドの水溶液などが挙げられる。また、必要に応じて、上記アルカリ水溶液に通常、メタノール、エタノール、プロ

ロパノールなどの水溶性有機溶媒、界面活性剤、樹脂の溶解抑制剤などを添加することができる。

【0092】パターン形成方法

このレジスト組成物を用いてパターンを形成するには、レジスト溶液を基板上に回転塗布などの方法で塗布し、任意の膜厚（通常、乾燥膜厚で0.01 μ m-2 μ m程度）の膜を形成させ、これを紫外線、KrFエキシマレーザやArFエキシマレーザによる遠紫外線、真空紫外線、電子線、X線、レーザ光などの放射線を光源として用いて露光する。レジスト膜を形成した後、露光前にレジストが熱により劣化しない範囲の温度、通常80-190℃、好ましくは100-170℃でベークすることが好ましい。ベーク温度が低すぎると、露光後のレジスト表面に難溶解層が発生し、逆に、高すぎると、レジスト膜の熱硬化や熱分解が起こるおそれがある。露光光源として、マスクを介して露光できる180-250nmの短波長領域の光源、特にArFエキシマレーザ光を用いるとき、とりわけ良好な結果を得ることができる。さらに、露光後のベークを行うのが普通であるが、この露光後ベークは、通常70-180℃程度である。現像は、上述した現像液を用いればよい。

【0093】

【実施例】以下に本発明の新規モノマーの合成、ポリマーの合成、レジスト組成物の調製およびレジストパターンの形成について実施例を参照して説明する。なお、本願発明は下記の実施例によって限定されるものではない。

【0094】[実施例1]新規モノマーの合成

1L丸底フラスコに、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン107g(0.668mol)、ぎ酸（純度98-100%）127g(2.76mol)を仕込んだ。水を流したジムロートを付けて、この溶液をテフロンバーにて激しく攪拌した。この系をオイルバスにて100℃まで加熱し、溶液をリフラスクさせた。4時間後、室温に戻し、蒸留水400mLを加え、n-ヘキサンで抽出した。水層の濁りがなくなるまで抽出を繰り返した。抽出液を蒸留水で洗浄し、次いで飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、再び蒸留水で中性になるまで洗浄した。その溶液に無水の硫酸ナトリウムを加え、一晚脱水した。次の日、その溶液に少量の活性炭を加え、ろ過し、そのろ液をロータリーエバポレーターで濃縮した。残さ144gを得た。等圧滴下ロート、温度計付き1L三つ口フラスコに、先に得た残さ144g、アセトン200mLを仕込んだ。攪拌後均一溶液とした後、氷水浴にて冷却した。この溶液をテフロンバーにて激しく攪拌しながら、三酸化クロム267gと濃硫酸222mLを蒸留水で希釈した8Nのクロム酸溶液360mLを滴下ロートからゆっくり滴下した。反応中は溶液を20-30℃に保った。滴下終了3時間後、アセトン100mLを新たに加えた。それから

31

3時間後反応を終了し、亜硫酸水素ナトリウムを加えた。アセトン層を分液し、水層をアセトンで抽出した。アセトン抽出液を炭酸カリウムと攪拌し、ろ過し、そのろ液をロータリーエバポレーターで濃縮した。その残さに酢酸エチルを加えて、飽和炭酸カリウム水溶液で洗浄した。その溶液に無水の炭酸カリウムと無水の硫酸ナトリウムを加え、一晚脱水した。次の日、そのろ液をロータリーエバポレーターで濃縮した。残さ112gを得た。その残さ107gを減圧蒸留して、80gのテトラシクロデカノンを得た。等圧滴下ロート、温度計付き1L三つ口フラスコに、テトラシクロデカノン53g (0.301mol)と乾燥テトラヒドロフラン180.2mLを仕込んだ。攪拌後均一溶液とした後、-20℃に冷却した。この後も反応中は-20℃に保った。この溶液をテフロンバーにて激しく攪拌しながら、ジエチルエーテルで希釈したメチルリチウム溶液301mLを滴下ロートからゆっくり滴下した。その後、1時間溶液をテフロンバーで攪拌した。次に、メタクリル酸クロライド35mLを滴下ロートからゆっくり滴下した。滴下終了後、1時間溶液をテフロンバーで攪拌した。その後、室温に戻し、その反応溶液を攪拌翼で攪拌した氷水1Lに注ぎ込んだ。その溶液を炭酸水素ナトリウムで中和し、分液して得られた有機層を蒸留水で4回洗浄した。その溶液を無水の硫酸ナトリウムで一晩脱水処理後、ろ過した。ロータリーエバポレーターを用いて溶媒を除去して得られた残さを、シリカゲルカラムで分離精製することにより3-メチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-オードデシルメタクリレートを得た(無色透明液体、収率40%)。【0095】IR (NaCl, neat, cm⁻¹): 2960 (ν, CH), 1720 (ν, C=O), 1640 (ν, C=C), 1160 (ν, C-O) ¹H-NMR (CDCl₃, 内部標準物質: テトラメチルシラン, ppm): 6.03, 5.50 (それぞれ1H), 2.49 (s, 1H), 2.09 (s, 1H), 2.07 (s, 2H), 1.93 (s, 3H), 1.93 (d, J=12.1Hz, 1H^e), 1.88 (d, J=10.9Hz, 1H^e), 1.82 (d, J=7.3Hz, 1H), 1.63 (dd, J=13.2Hz, J=4.4Hz, 1H^d), 1.51 (dd, J=13.2Hz, J=3.8Hz, 1H^d), 1.48 (s, 3H), 1.45 (d, J=7.3Hz, 1H), 1.39 (d, J=6.9Hz, 2H^e), 1.12 (d, J=12.1Hz, 1H^a), 1.09 (dd, J=6.9Hz, J=2.3Hz, 2H^a), 0.88 (d, J=10.9Hz, 1H^a), a; アキシアル, e; エカトリアル ¹³C-NMR (CDCl₃, ppm): 166.8 (C=O), 137.6 (-C(CH₃)=), 124.2 (=CH₂), 87.1 (C-O), 52.4, 50.

32

8, 44.6, 40.6, 40.2, 39.6 (CH), 47.1, 35.9, 33.6, 31.6, , 30.4 (CH₂), 25.6 (CH₃), 18.3 (-C(CH₃)=), GC MS m/z 260, 69 【0096】[実施例2] 実施例1で合成したメタクリレートモノマーのホモポリマーの合成 100mLの耐圧サイダーびんに、実施例1で合成したメタクリレートモノマー13.02g (0.05mol), 及びメタノールで再結晶した精製2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル1.23g (0.0075mol)を入れ、次いで、1, 4-ジオキサン16.7mLを加え、テフロンバーを入れて王冠せんで密栓し、その各成分をテフロンバーで攪拌し、完全に溶解させて溶液とした。この溶液に窒素ガスを10分間吹き込み(バブリング)、溶液内を含む系内から酸素を完全に除去した。その後、耐圧サイダーびんを80℃のオイルバスに浸漬して、重合反応を開始した。溶液をテフロンバーで激しく攪拌しながら、80℃のオイルバスに7時間浸漬した。その後、室温に戻し、圧抜きを行った後、脱栓した。得られた反応混合物を攪拌された3Lのメタノール中に注ぎ、そのまま1時間攪拌し続け、その後攪拌を止め、放置した。重合反応生成物がメタノール中で沈殿した。沈殿物をろ紙で減圧ろ過した後、40℃の減圧乾燥機中で1晩乾燥した。乾燥した重合反応生成物をテトラヒドロフラン60mLに溶解し、次いで、その溶液を3Lのメタノール中に注いで、先と同様に処理して、ろ過、乾燥した。このようにして、目的のポリマーを10.98g (収率84%)得た。ポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)=15,199、分散度(Mw/Mn)=3.74であった。【0097】[実施例3] 実施例1で合成したメタクリレートモノマーとメバロニックラクトンメタクリレートとのコポリマーの合成 100mLの耐圧サイダーびんに、実施例1で合成したメタクリレートモノマー7.81g (0.03mol), メバロニックラクトンメタクリレート5.95g (0.03mol), 及びメタノールで再結晶した精製2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル1.48g (0.009mol)を入れ、次いで、1, 4-ジオキサン20mLを加え、テフロンバーを入れて王冠せんで密栓し、その各成分をテフロンバーで攪拌し、完全に溶解させて溶液とした。以下、実施例2と同様にして重合反応を行い、目的のポリマーを9.82g (収率71%)得た。ポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)=12,990、分散度(Mw/Mn)=2.74であった。この時の共重合比は¹H-NMRの積分比から実施例1で得られたメタクリレートモノマー/メバロニックラクトンメタクリレート=54/46であった。【0098】[実施例4] 実施例1で合成したメタクリレートモノマーとメトキシカルボニルメチルエチルメタ

33.

クリレートとのコポリマーの合成

100mLの耐圧サイダーびんに、実施例1で合成したメタクリレートモノマー7.81g(0.03mol)、メトキシカルボニルメチルエチルメタクリレート5.59g(0.03mol)、及びメタノールで再結晶した精製2,2'-アゾビスイソブチロニトリル1.48g(0.009mol)を入れ、次いで、1,4-ジオキサン20mLを加え、テフロンバーを入れて王冠せんで密栓し、その各成分をテフロンバーで攪拌し、完全に溶解させて溶液とした。以下、実施例2と同様にして目的のポリマーを8.82g(収率66%)を得た。ポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)=16,692、分散度(Mw/Mn)=3.02であった。この時の共重合比は¹H-NMRの積分比から実施例1で得られたメタクリレートモノマー/メトキシカルボニルメチルエチルメタクリレート=49/51であった。

【0099】[実施例5]レジスト膜の透過率

実施例2で合成したホモポリマー1.3g、シリコン系界面活性剤0.0005gをシクロヘキサノン8.7gに溶解させ、孔径0.1μmのテトラフルオロエチレン製フィルター(ミリポア社製)でろ過して、ホモポリマーの溶液を調製した。この溶液を、1インチ石英基板上にスピンコートし、115℃、20分間オープン内でベーキングをおこない、膜厚0.5μmの薄膜を形成した。得られた膜の透過率の波長依存性を紫外可視分光光度計(日本分光社製)を用いて測定した結果、この薄膜の193nmにおける透過率は85%であり、単層レジストとして十分な透明性を示すことを確認した。

【0100】[比較例1]ポリ(2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート)の透過率

実施例2で合成したホモポリマーの代わりにポリ(2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート)(Mw=15,203、Mw/Mn=3.50)1.3gを用いた以外は実施例5と同様にして薄膜を形成し、透過率を測定した。この薄膜の193nmにおける透過率は75%であった。

【0101】[実施例6]実施例2で合成したホモポリマーのエッチング耐性

実施例2で合成したホモポリマー1.3g、シリコン系界面活性剤0.0005gをシクロヘキサノン8.7gに溶解させ、孔径0.1μmのテトラフルオロエチレン製フィルター(ミリポア社製)でろ過して、ホモポリマーの溶液を調製した。この溶液を、ヘキサメチルジシラザンで前処理(90℃、60秒間)した8インチシリコン基板上にスピンコートし、120℃、60秒間ホットプレート上でプリベークをおこない、更に120℃で60秒間ホットプレート上でベーキングをおこない、膜厚0.7μmの薄膜を形成した。得られた膜を東京エレクトロン製IEMエッチャーを用いてフッ素系ガスに対するエッチング速度を測定した(エッチング条件:Pow

34

er Top/Bottom=2000/1400W、圧力40mT、ガス流量C₄F₈ 21sccm、O₂ 11sccm、Ar 510sccm)。エッチング速度は、10690Å/minであった。

【0102】[比較例2]ポリ(2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート)のエッチング耐性

実施例2で合成したホモポリマーの代わりにポリ(2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート)(Mw=15,203、Mw/Mn=3.50)1.3gを用いた以外は実施例6と同様にして、薄膜を形成し、エッチング速度を測定した。エッチング速度は、10790Å/minであった。

【0103】[実施例7]実施例3で合成したコポリマーのレジスト評価

以下の実験は、イエローランプ下にておこなった。実施例3で合成したコポリマー100重量部、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート(光酸発生剤)2重量部、シリコン系界面活性剤50ppm、ジフェニルアミン0.15重量部をシクロヘキサノンに溶解させ、孔径0.1μmのテトラフルオロエチレン製フィルター(ミリポア社製)でろ過して、レジスト溶液を調製した(固形分14%)。得られたレジスト溶液を、ヘキサメチルジシラザンで前処理したシリコン基板上にスピンコートし、130℃で60秒間プリベークして、膜厚0.5μmのレジスト膜を形成した。このレジスト膜に、ArFエキシマレーザ露光装置(ニコン社製、NA=0.55)で露光した後、100℃で60秒間ベークした。次いで、2.38重量%テトラメチルアンモニウムハイドロキシド水溶液で60秒間現像した後、超純水でリンスした。30mJ/cm²の露光量により0.17μmのL&S(ラインアンドスペース)が解像できた。

【0104】[比較例3]2-メチル-2-アダマンチルメタクリレートとメバロニックラクトンメタクリレートとのコポリマーのレジスト評価

以下の実験は、イエローランプ下にておこなった。2-メチル-2-アダマンチルメタクリレートとメバロニックラクトンメタクリレートとのコポリマー(組成比50/50、Mw=13,100、Mw/Mn=2.70)100重量部、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート(光酸発生剤)2重量部、シリコン系界面活性剤50ppm、ジフェニルアミン0.15重量部を乳酸エチルに溶解させ、孔径0.1μmのテトラフルオロエチレン製フィルター(ミリポア社製)でろ過して、レジスト溶液を調製した(固形分13%)。以下、実施例7と同様にして露光、現像し、0.20μmのL&S(ラインアンドスペース)が解像できた。

【0105】[実施例8]実施例4で合成したコポリマーのレジスト評価

以下の実験は、イエローランプ下にておこなった。実施

例4で合成したコポリマー100重量部、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート（光酸発生剤）2重量部、シリコン系界面活性剤50ppm、ジフェニルアミン0.15重量部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解させ、孔径0.1μmのテトラフルオロエチレン製フィルター（ミリポア社製）でろ過して、レジスト溶液を調製した（固形分15%）。以下、実施例7と同様にして露光、現像し、0.30μmのL&S（ラインアンドスペース）が解像できた。

【0106】〔比較例4〕2-メチル-2-アダマンチルメタクリレートとメトキシカルボニルメチルエチルメタクリレートとのコポリマーのレジスト評価

以下の実験は、イエローランプ下にておこなった。2-メチル-2-アダマンチルメタクリレートとメトキシカルボニルメチルエチルメタクリレートとのコポリマー（組成比50/50、 $M_w=16,000$ 、 $M_w/M_n=2.80$ ）100重量部、トリフェニルスルホニウム

トリフルオロメタンスルホネート（光酸発生剤）2重量部、シリコン系界面活性剤50ppm、ジフェニルアミン0.15重量部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解させ、孔径0.1μmのテトラフルオロエチレン製フィルター（ミリポア社製）でろ過して、レジスト溶液を調製した（固形分15%）。以下、実施例7と同様にして露光、現像したが、0.50μmのL&S（ラインアンドスペース）しか解像できなかった。

10 【0107】

【発明の効果】酸と反応して脱離する基として、少なくとも2個のノルボルナン骨格を有する基を含有する構造単位を含むポリマーを含む本発明のレジスト組成物は、透過率がよく、ArFエキシマレーザによる露光での微細加工が可能である。また、安定して優れたパターン形状が得られる。また、エッチング耐性にも優れているため、高性能半導体の製造に有用である。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

H01L 21/027

識別記号

FI

H01L 21/30

502R